

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(7)

(11)Publication number : 2000-109359

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/043

(21)Application number : 10-280700

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP  
KUROSAKI REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1998

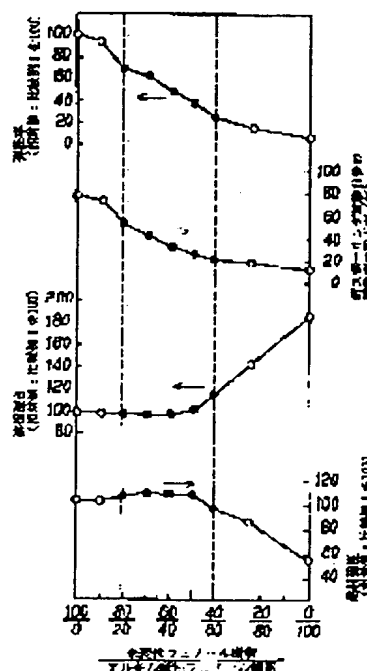
(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUNORI  
MIYAMOTO YOKO  
KUMAGAI MASATO  
SURUGA TOSHIHIRO

## (54) REFRACTORY COMPOSITION AND REFRACTORY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a refractory improved in spalling resistance without lowering corrosion resistance as compared to conventional refractories and to obtain a composition suitable for obtaining the refractory.

**SOLUTION:** This refractory composition contains a refractory filler, carbon and a binder. The binder is a mixture of 40-80 wt.% undenatured phenol resin and 60-20 wt.% alkyl-denatured phenol resin which gives residual carbon in an amount of  $\geq 15$  wt.% when it is heated to 750° C. The refractory is obtained by heating the refractory composition.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(7)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109359

(P2000-109359A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)IntCl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 35/043

識別記号

F I

C 0 4 B 35/04

テマコード\*(参考)

E 4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-280700

(22)出願日 平成10年10月2日(1998.10.2)

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(71)出願人 000170716

黒崎窯業株式会社

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

(72)発明者 ▼高▲橋 克則

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74)代理人 100099531

弁理士 小林 英一

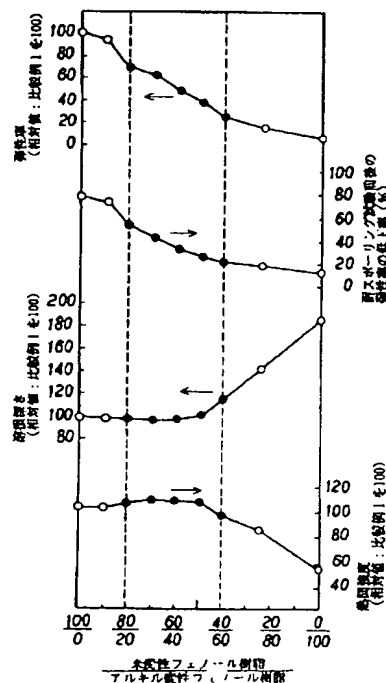
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐火物用組成物および耐火物

(57)【要約】

【課題】 従来品と比べて、耐食性が低下せず、耐スポーリング性が向上された耐火物、およびこれを得るのに適した耐火物用組成物を得る。

【解決手段】 耐火性骨材、炭素および結合剤を含有する耐火物用組成物であって、前記結合剤が、40～80重量%の未変性フェノール樹脂と、60～20重量%のアルキル変性フェノール樹脂との混合物であり、かつ前記アルキル変性フェノール樹脂は、750℃に加熱した後の残留炭素量が15重量%以上のものである耐火物用組成物、およびこれを熱処理して得られた耐火物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性骨材、炭素および結合剤を含有する耐火物用組成物であって、前記結合剤が、40～80重量%の未変性フェノール樹脂と、60～20重量%のアルキル変性フェノール樹脂との混合物であり、かつ前記アルキル変性フェノール樹脂は、750℃に加熱した後の残留炭素量が15重量%以上のものであることを特徴とする耐火物用組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の耐火物用組成物を、熱処理して得られた耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐火物用組成物および耐火物に関し、特に、耐食性、耐スポーリング性に優れる耐火物を得るに好適な耐火物用組成物、およびこれを熱処理して得られる耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】転炉、取鍋、溶融還元炉などの溶融金属精錬炉において、MgO-Cれんがが使用されている。一般に、MgO-Cれんがなどの不焼成れんがは、MgO（マグネシア）、C（カーボン）およびバインダー（結合剤）を混練、成形し、これを比較的低温（150～300℃）で加熱し硬化させて得られる。

【0003】MgO-Cれんがが使用される部位は、高温にさらされ強い熱衝撃が存在し、かつスラグなどにより浸食される。MgO-Cれんがなどの不焼成れんがは耐スポーリング性に関して、焼成れんがや不定形耐火物に比較して圧倒的に優れているため、耐食性の改善を中心に進歩してきた。

【0004】その一方で、鋼の高級化指向に伴い、複合吹錬の強化、吹錬時間の延長、精錬温度の上昇、多品種生産による生産工程の都合による間欠操業など、MgO-Cれんがの使用環境が過酷になってきている。特に、高温下操業や間欠操業により、MgO-Cれんがに過酷な熱応力が生じ、耐スポーリング性が低下する。この結果、溶融金属精錬炉の生産性や安定性が低下する。そこで、さらなる耐スポーリング性の向上が要求されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】耐スポーリング性を改善する目的で、バインダーとして、ピッチ相溶性フェノール樹脂（特開平4-367556号公報）、芳香族炭化水素系樹脂で変性されたフェノール樹脂（特開平5-139815号公報）などが使用されてきた。これらを使用した場合、耐スポーリング性は改善されるが、耐食性、熱間強度などが低下する。また使用時に臭気が発生し、環境上好ましくなかった。

【0006】そこで本発明は、バインダーに着目し、従来品と比べて、耐食性、耐スポーリング性、熱間強度のバランスのとれた耐火物、およびこれを得るのに適した耐火物用組成物を得ることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】アルキル変性フェノール樹脂を使用した場合、れんがの微視的組織の中に欠陥（この欠陥は通常の空洞などに比べて非常に小さい）を生じ、れんがの組織は粗な構造になる。このため、耐スポーリング性は向上すると考えられる。アルキル変性フェノール樹脂と未変性のフェノール樹脂とを混合することにより、欠陥は、れんがの微細組織中に均一に分散できる。この結果、耐食性の低下も少なく、耐スポーリング性に優れたものとなる。さらには、残留炭素量が15重量%以上のアルキル変性フェノールを用いることにより、熱間強度が従来品よりも向上する。

【0008】すなわち、本発明は、耐火性骨材、炭素および結合剤を含有する耐火物用組成物であって、前記結合剤が、40～80重量%の未変性フェノール樹脂と、60～20重量%のアルキル変性フェノール樹脂との混合物であり、かつ前記アルキル変性フェノール樹脂は、750℃に加熱した後の残留炭素量が15重量%以上のものであることを特徴とする耐火物用組成物である。本発明において、前記耐火性骨材がMgOであり、前記炭素が黒鉛であることが好ましい。

【0009】また、本発明は、上記本発明の耐火物用組成物を、熱処理して得られた耐火物である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の耐火物用組成物の主構成因子（耐火性骨材、炭素、結合剤）について説明する。

耐火性骨材：耐火性骨材としてMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（スピネル）、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>（ムライト）、CaO、MgO-CaO混合物などが使用でき、これらのうちでも高塩基性スラグに対する耐食性に優れるMgOが好ましい。耐火性骨材は、高純度、高かさ密度のものが好ましく、また、電融品、焼結品とも使用可能である。

【0011】炭素：炭素として天然リン片状黒鉛、土状黒鉛、電極黒鉛、ピッチ炭化物、タール炭化物、コークス、レジン炭化物などが使用でき、これらのうちでも耐酸化性、耐食性に優れる黒鉛が好ましく、とくに天然リン片状黒鉛が好ましい。

結合剤：本発明に係る結合剤は、未変性のフェノール樹脂とアルキル変性フェノール樹脂の混合物である。未変性フェノール樹脂は、フェノールとアルデヒドが反応して得られる樹脂であり、また、アルキル変性フェノール樹脂は、フェノール分子にアルキル基を置換したものと、アルデヒドが反応して得られる樹脂である。アルキル基としては、オクチル基、ノニル基などが好ましい。

【0012】さらに、アルキル変性フェノール樹脂は、750℃に加熱した後の残留炭素量が15重量%以上のものである。より好ましくは、15重量%以上、30重量%以下である。さらに好ましくは18～27重量%である。残留炭素量が少ないと熱間強度の向上が小さく、多すぎると耐

スポーリング性が低下する。このものを使うことにより、1400～1500℃での強度（熱間強度とも称する）がさらに向上する。すなわち、750℃で樹脂の炭化がほぼ完了し、炭素間、炭素－耐火性骨材間の強度が向上し、それによって実使用時の耐久性が向上する。なお、残留炭素量は、サンプルを還元性雰囲気中で750℃×3h加熱し、加熱残留した物の重量パーセントである。残留炭素量が15重量%未満の場合は熱間強度が低くなり、残留炭素量が多すぎる場合は耐スポーリング性が劣化する。

【0013】結合剤中の未変性フェノール樹脂とアルキル変性フェノール樹脂の含有量は、それぞれ、40～80重量%、60～20重量%であり、より好ましくは、それぞれ50～70重量%、30～50重量%である。この範囲内であれば、耐食性、耐スポーリング性の両方に優れたものとなる。アルキル変性フェノール樹脂の含有量が前記範囲を下回ると耐スポーリング性が低下し、上回ると耐食性が低下する。

【0014】なお、本発明の耐火物用組成物には、上記の主構成因子以外に、強度、耐酸化性などの特性を向上させるために、Alなどの金属を含有させてもよい。また、上記の主構成因子の耐火物用組成物中の含有量は、耐火性骨材：75～93重量%、炭素：5～25重量%、結合剤：0.5～5重量%であることが好適である。この範囲のものは、耐食性、耐スポーリング性、耐摩耗性のバランスがとれている。

【0015】次に、本発明の耐火物について説明する。この耐火物は、耐火性骨材、炭素、未変性フェノール樹脂、アルキル変性フェノール樹脂を、前記本発明の耐火物用組成物が得られるように配合して混練、成形し、該成形品に熱処理を施すことにより得られる。混練、成形は、通常使用されている装置（混練機、プレス成形機など）を用いて行えばよい。

【0016】熱処理条件は、①温度：150～300℃、時間：10～24h（この条件で行われる熱処理をキュアリングという）、または、②温度：500～1600℃、時間：0.5～5h、雰囲気：還元性（この条件で行われる熱処理を還元処理という）、がそれぞれに好適であり、①、②のいずれを採用してもよい。また、②の還元処理後、ピッチを含浸させて、コーキング処理してもよい。

【0017】なお、成形品を①の条件で熱処理した後、溶銑取鍋内側などの耐火物として用い、溶銑と接触させることも、本発明でいう「熱処理」に含まれる。このようにして得られた耐火物は、耐食性、耐スポーリング性に優れるため、製鉄業の製鋼用転炉や取鍋の内壁、取鍋スラグライン部内壁などに有利に使用することができる。

【0018】

【実施例】所定量の耐火性骨材、炭素、未変性フェノール樹脂、アルキル変性フェノール樹脂を混練、成形後、熱処理を行い、サンプルを試作した。試作した全サンプルについて弾性率測定、耐スポーリング試験、耐食性試

験、熱間強度試験を行った。

【0019】これらの測定・試験方法を以下に記す。

弾性率測定：1000℃に保持したサンプルの応力－歪特性を測定し、直線の傾きから弾性率を求めた。

耐スポーリング試験：1500℃の溶鋼にサンプルを2分浸漬後、取り出し、室温まで冷却する操作を10回繰り返す。この試験（一連の繰り返し）前後のサンプルの弾性率を上記方法で測定する。試験前の弾性率が小さく、また、試験前後の弾性率の変化が小さいほうが耐スポーリング性に優れる。

【0020】耐食性試験：サンプルを内壁とする容器内に溶鋼と溶融スラグを1600℃×3h保持し、排出した後、内壁のスラグ接触部の浸食深さを測定する。

熱間強度試験：サンプルを1500℃に保持し、圧縮強度を測定する。

（実施例1）電融マグネシア79重量%、リン片状黒鉛19重量%、未変性フェノール樹脂1.6重量%、アルキル変性フェノール樹脂（残留炭素量18重量%）0.4重量%の組成になるように混練、成形したものを、300℃、12hの熱処理を行い、サンプルを得た。このサンプルの弾性率測定、耐スポーリング試験、耐食性試験、熱間強度試験を行った。結果を表1、図1に示す。

（実施例2～5、比較例1～4）未変性フェノール樹脂とアルキル変性フェノール樹脂の混合比を変化させた以外は実施例1と同様にサンプルを試作し、弾性率測定、耐スポーリング試験、耐食性試験、熱間強度試験を行った。結果を表1、図1に示す。

（実施例6）電融マグネシア79重量%、リン片状黒鉛19重量%、未変性フェノール樹脂1.4重量%、アルキル変性フェノール樹脂（残留炭素量15重量%）0.6重量%の組成になるように混練、成形したものを、1000℃、3h、還元性雰囲気中で熱処理を行い、サンプルを得た。このサンプルの弾性率測定、耐スポーリング試験、耐食性試験、熱間強度試験を行った。結果を表2、図2に示す。

（実施例7～15）アルキル変性フェノール樹脂の残留炭素量、未変性フェノール樹脂とアルキル変性フェノール樹脂の混合比を表2のように変化させた以外は、実施例6と同様にサンプルを試作し、弾性率測定、耐スポーリング試験、耐食性試験、熱間強度試験を行った。結果を表2、図2に示す。

【0021】図1から、結合剤中の未変性フェノール樹脂が40～80重量%、アルキル変性フェノール樹脂が20～60重量%の範囲にあるものは、耐食性、耐スポーリング性のバランスの取れたものであることがわかる。図2の結果から、残留炭素量が15重量%以上のアルキル変性フェノール樹脂を用いることにより、熱間強度がさらに向上することもわかる。

【0022】さらに、150t上吹き転炉の炉腹部を、実施例2のれんがを用いて築炉し、操業を行った。また、実

施例4、比較例1、比較例3のれんがを用いた炉も築炉し、操作を行った。結果を表3に示す。本発明品は、空炉後のスポーリングが発生せず、耐スポーリング性が向上したことがわかる。さらに転炉の寿命（下地の永久れんがが露出するまでのチャージ数）が本発明品では700c

hであり、比較例よりも寿命が延びていることがわかる。

【0023】

【表1】

No	耐火物組成					物性値			
	電融マグネシア含有量 (wt%)	リン片状黒鉛含有量 (wt%)	結合剤含有量 (wt%) *1	樹脂比率 *2	700℃変性フェノール樹脂残留炭素量 (wt%)	弾性率 *3	耐スポーリング試験前後の弾性率の低下率 (%) *4	耐食性溶損深さ *3	熱間強度 *3
比較例1	79	19	2	100/0	18	100	80	100	100
比較例2	79	19	2	90/10	18	90	70	100	102
実施例1	79	19	2	80/20	18	70	50	101	105
実施例2	79	19	2	70/30	18	62	40	100	107
実施例3	79	19	2	60/40	18	50	30	100	106
実施例4	79	19	2	50/50	18	35	25	105	106
実施例5	79	19	2	40/60	18	25	20	110	95
比較例3	79	19	2	25/75	18	15	17	145	75
比較例4	79	19	2	0/100	18	7	12	190	55

\*1 結合剤含有量(wt%) : 未変性フェノール樹脂(wt%)+変性フェノール樹脂(wt%)

\*2 樹脂比率 : 未変性フェノール樹脂(wt%) / 変性フェノール樹脂(wt%)

\*3 比較例1の値を100としたときの相対値

\*4  $100 \times \{ (\text{試験前の弾性率}) - (\text{試験後の弾性率}) \} / (\text{試験前の弾性率})$

【0024】

【表2】

No	耐火物組成					物性値			
	電融マグネシア含有量 (wt%)	リン片状黒鉛含有量 (wt%)	結合剤含有量 (wt%) *1	樹脂比率 *2	700℃変性フェノール樹脂残留炭素量 (wt%)	弾性率 *3	耐スポーリング試験前後の弾性率の低下率 (%) *4	耐食性溶損深さ *3	熱間強度 *3
比較例5	79	19	2	70/30	5	45	30	103	70
比較例6	79	19	2	70/80	10	60	35	102	91
実施例6	79	19	2	70/80	15	70	50	101	105
実施例7	79	19	2	70/30	28	75	55	100	121
実施例8	79	19	2	70/30	27	85	60	101	134
実施例9	79	19	2	70/30	30	86	63	102	136
実施例10	79	19	2	70/30	35	88	66	104	140
比較例7	79	19	2	50/50	6	40	25	110	72
比較例8	79	19	2	50/50	10	45	30	103	87
実施例11	79	19	2	50/50	15	50	30	100	102
実施例12	79	19	2	50/50	23	55	33	100	113
実施例13	79	19	2	50/50	27	60	35	101	122
実施例14	79	19	2	50/50	30	63	37	101	126
実施例15	79	19	2	50/50	35	67	39	102	130

\*1 結合剤含有量(wt%) : 未変性フェノール樹脂(wt%)+変性フェノール樹脂(wt%)

\*2 樹脂比率 : 未変性フェノール樹脂(wt%) / 変性フェノール樹脂(wt%)

\*3 比較例1の値を100としたときの相対値

\*4  $100 \times \{ (\text{試験前の弾性率}) - (\text{試験後の弾性率}) \} / (\text{試験前の弾性率})$

【0025】

【表3】

No	転炉寿命	備 考
実施例 2	700 ch	空炉後のスポーリング発生せず
実施例 4	700 ch	空炉後のスポーリング発生せず
比較例 1	650 ch	空炉時間が長くなった後スポーリング発生
比較例 3	630 ch	操業時の損傷大

## 【0026】

【発明の効果】本発明のれんがは、耐食性、耐スポーリング性に優れるものである。このため、高温容器の内張りれんがの寿命延長を図ることができ、れんがコストを削減することができる。また、突然のれんがのスポーリングが減少するため、築炉などの作業を計画的に実施で

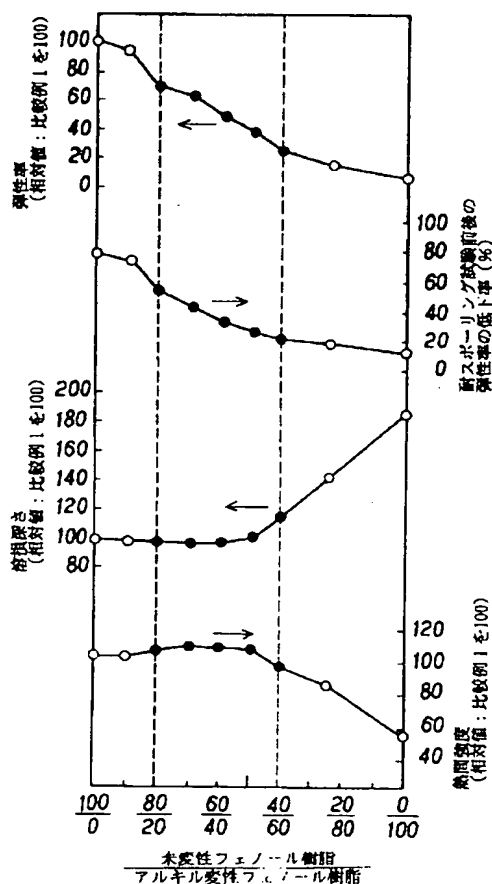
き、労働環境の改善にも寄与できる。

## 【図面の簡単な説明】

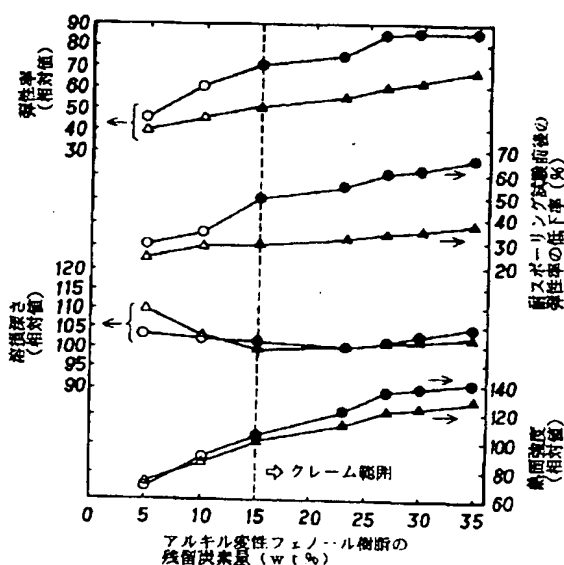
【図1】結合剤の組成と耐スポーリング性、耐食性の関係を示すグラフである。

【図2】アルキル変性フェノール樹脂の残留炭素量と物性値の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



○, ●: 樹脂比率=70/30  
△, ▲: 樹脂比率=50/50

フロントページの続き

(72)発明者 宮本 陽子  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 熊谷 正人  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 駿河 俊博

福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 - 1 黒  
崎窯業株式会社技術研究所内

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA08 AA36 AA37 AA60  
BA25 GA04 GA27 HA04 HA12  
PA14